

Helsinki 21.01.99

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

Hakija
Applicant

KEMIRA CHEMICALS OY
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

974575

Tekemispäivä
Filing date

19.12.97

Kansainvälinen luokka
International class

D 21C

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä kemiallisen massan valkaisuiseksi sekä
valkaisuliuoksen käyttö"

REC'D 08 MAR 1999

WIPO PCT

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kaila
Tutkimussihteeri

PRIORITY
DOCUMENT

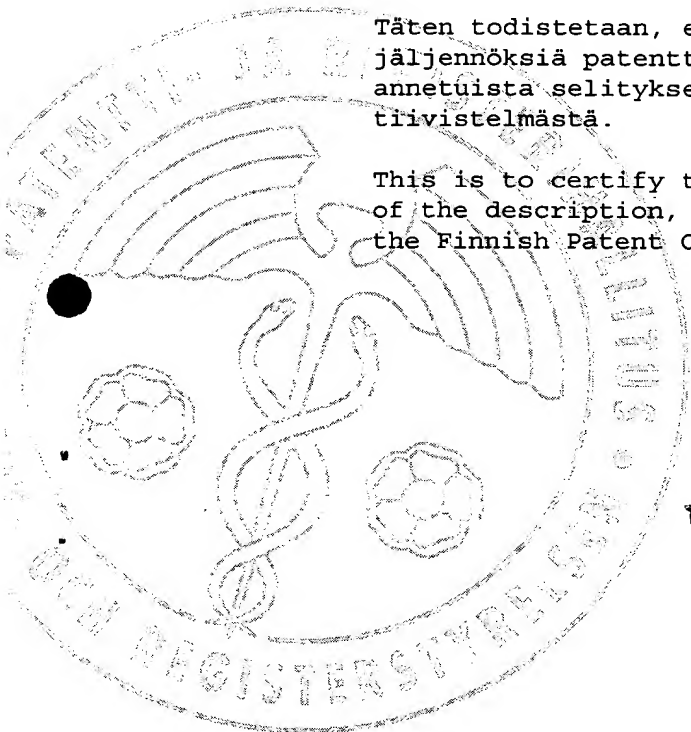
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 225,- mk
Fee 225,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A
Address: P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204
Telefax: + 358 9 6939 5204



Menetelmä kemiallisen massan valkaisemiseksi sekä valkaisuliuoksen käyttö

5 Tämän keksinnön kohteena on menetelmä kemiallisen massan valkaisemiseksi, jossa massaa käsitellään useammassa eri vaiheessa ja jossa ainakin yhdessä vaiheessa käytetään perhappoa sisältävää valkaisuliuosta. Lisäksi keksintö kohdistuu perhap-
popitoisen valkaisuliuoksen käyttöön keksinnön mukaisessa menetelmävaiheessa.

10 Vanhastaan tunnetussa massan delignifointimenetelmässä selluloosaa sisältäviä materiaaleja sopivilla keittokemikaaleilla keittämällä aikaansaatuun raakamassaan kohdistetaan käsittely, jossa ligniini poistetaan ja suoritetaan valkaisu, johon liittyy happe-
pettavien kemikaalien käyttö. Kemiallisen massan tavanomaisen valkaisun tarkoitus on saattaa loppuun ligniinin poisto raakamassasta, joka saadaan keittomenettelystä. Tämä valkaisu voidaan suorittaa käyttämällä klooria tai klooridioksidia ja näiden
15 jälkeen alkaliuuttovaiheita, joissa ligniini liuotetaan pois massasta. Kemiallisen massan eli sellun valkaisussa käytetään nykyään yhä yleisemmin valkaisumenetelmiä, joissa ei käytetä alkuaineklooria tai klooriyhdisteitä. Em. valkaisua kutsutaan ECF (elementary chlorine free) -valkaisuksi ja jälkimmäistä TCF (totally chlorine
free) -valkaisuksi. Sellu valkaistaan useassa toisinaan seuraavassa vaiheessa. Valkai-
20 su aloitetaan nykyisin usein happidelignifoinnilla, jonka jälkeen jatkovalkaisu voidaan tehdä eri menetelmillä. TCF-valkaisussa delignifointia voidaan jatkaa esimerkiksi otsonilla, peretikkahapolla tai vetyperoksidilla happamissa tai alkalisissa olo-
suhteissa. ECF-valkaisussa käytetään klooridioksidivaiheita ja niitä seuraavia alkali-
uuttoja.

25 Vanhastaan tunnetaan menetelmä, jossa kemiallisen massan viimeinen valkaisu vaihe tehdään käyttämällä peretikkahappoa. Peretikkahappoa voidaan valmistaa yksinkertaisimmin sekoittamalla etikkaa ja vetyperoksidia, jolloin saadaan ns. tasapainoliuos, joka sisältää peretikkahapon lisäksi reagoimattomia lähtöaineita. Tästä reaktio-
30 seoksesta voidaan valmistaa myös puhdasta peretikkahappoliuosta tislamalla. Tunnetaan myös muita peretikkahapon valmistusmenetelmiä.

35 Peretikkahappo (PAA) on hyvin selektiivinen valkaisukemikaali, jolla voidaan massan lujuusominaisuudet säilyttää hyvinä. Peretikkahappoa käytettäessä optimi-pH on noin 4-7. Alhaisemmassa pH:ssa peretikkahappo on hyvin selektiivinen delignifioiva kemikaali. Korkeammassa pH:ssa sen valkaiseva vaikutus on suurempi, mutta selektiivisyys heikkenee.

Nykyaikaisilla valkaisumenetelmillä voidaan saavuttaa helposti korkeita vaaleuksia sekä ECF- että TCF-massoilla. Kuitenkin perinteisillä menetelmillä hyvin korkeiden vaaleuksien saavuttaminen voi kuluttaa huomattavan paljon kemikaaleja. Samoin normaalin valkaisun jälkeen massan vaaleustason sekä paperikoneelle menevän massasulpun pH:n vaihtelu voi aiheuttaa paperikoneella ajettavuusongelmia. Massan vaaleus voi myös alentua varastotorneissa, jolloin massa on valkaistava selvästi vaadittavan tason yli, jotta alenema saadaan kompensoitua.

Hyvä menetelmä näiden ongelmien ratkaisemiseen on jälkivalkaaisu. Jälkivalkaaisuun soveltuvia aineita ovat esimerkiksi peretikkahappo tai ditioniitti. Vetyperoksidin käyttöä rajoittaa se, että toimiakseen kunnolla se vaatisi alkaliset olosuhteet. pH:n suhteen ditioniitti ja peretikkahappo soveltuvat hyvin jälkivalkaaisuun. Ditioniittia käytetään yleisesti mekaanisten massojen valkaisussa, mutta normaalisti sitä ei käytetä sellun valkaisussa. Sen sisältämä rikki voi aiheuttaa myös ongelmia. Peretikkahappojälkivalkaaisu on erittäin tehokas tapa nostaa vaaleutta. Kemikaalikulutus valkaistuilla massoilla on pieni ja lisäksi reaktio on nopea alhaisessakin sakeudessa. Lisäksi valkaisun optimi-pH-alue on juuri sopiva jälkivalkaaisua ajatellen. Ongelmana kemikaalisten massojen peretikkahappojälkivalkaisussa on kuitenkin se, että valkaistuloksen kannalta optimaalisella pH-alueella selektiivisyys ei enää ole parhaimmillaan. Kun kyseessä on jo loppuun valkaistu massa, jonka kappaluku on hyvin alhainen, peretikkahapon käyttö vahingoittaa kuituja aiheuttaen hiilihydraattien pilkkoutumista ja massan lujuuden alenemisen. Tämä aiheuttaa myös orgaanisen aineen liukenemista massasta, mikä voi häiritä paperikoneen toimintaa.

Keksinnön mukaiselle valkaisumenetelmälle, jolla ratkaistaan edellä mainitut ongelmat, on tunnusomaista se, että perhappoa käytetään valkaisuprosessin viimeisenä vaiheena olevassa jälkivalkaisussa, joka tapahtuu yhden tai useamman maa-alkali-metalliyhdisteen läsnäollessa. Tällainen jälkivalkaaisu voi edullisesti tapahtua erillisenä vaiheena paperitehtaalla, jonne massa on siirretty valkaisimosta.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä perhapon kanssa samanaikaisesti käytettävät maaalkalimetallit, kuten magnesium ja kalsium, stabiloivat hiilihydraatteja niin, että massan lujuuden heikkeneminen estyy. Toisin sanoen massan lujuus säilyy hyvänä ja orgaanisen aineksen liukeneminen on vähäistä. Massan vaaleus ja valkoisuus ovat myös korkeammat kuin ilman maa-alkalimetalleja. Tämä vähentää mm. optisten kirkasteiden tarvetta paperikoneella. Menetelmää käytettäessä paperiksi valmistettavan massasulpun pH, massan vaaleus ja valkoisuus ovat tasaisemmat, jolloin paperikoneen ajettavuus paranee huomattavasti.

Magnesiumin lisäys massan joukkoon esimerkiksi happi- ja peroksidipohjaisissa vaiheissa on sinänsä ennestään tunnettua. Samoin magnesiumin käyttö peretikkahappodelignifioinnin yhteydessä on tunnettua mm. julkaisusta Liebergott, N., 81st annual meeting, technical section CPPA (1995), B 157 - B 170. Julkaisun mukaan

5 magnesium suojaa massan viskositeettia. Kyseessä on kuitenkin delignifiointi, joka tehdään korkean kappaluvun massalle. Tätä delignifiointivaihetta seuraa erillinen valkaisu, jossa massan vaaleus nostetaan lopulliselle tasolleen. Delignifioinnin aikana massasta vapautuu transitiometalleja, kuten Fe ja Mn, joiden haittavaikutukset magnesium ehkäisee. Magnesiumlisäyksellä parannetaan magnesium-transitiometalli-

10 li-suhdetta, joka parantaa varsinkin seuraavan alkalisen peroksidivaiheen toimintaa.

Edellä olevasta poiketen keksinnössä on kyse jälkivalkaisusta, joka suoritetaan jo delignifoidulle matalan kappaluvun (edullisesti alle 4) omaavalle, transitiometalleista vapaalle massalle tarkoituksella nostaa massan vaaleus ja valkoisuus halutulle tasolle. Tässä tapauksessa peretikkahappo muuttaa massan, lähinnä hiilihydraattien, kromoforiset ryhmät värittömiksi. Edellä mainituissa tunnetuissa menetelmissä kyse on peretikkahapon reaktioista massan jäännösligniinin kanssa.

15

Erona tunnettuihin peretikkahappodelignifiointimenetelmiin keksinnössä on myös se, että peretikkahappoannos on huomattavasti pienempi. Keksinnön mukaisessa menetelmässä yllättävästi jo hyvinkin pieni peretikkahappoannos 0,1-7 kg/tm, edullisesti 0,5-3 kg/tm, on riittävä suurempien annosten ollessa jopa haitallisia.

20

Kirjallisuudesta tunnetuissa peretikkahappoa käyttävissä menetelmissä on havaittu optimi-pH:n olevan vaaleuden suhteen neutraalilla tai lievästi alkalisella alueella; lievästi happamalla alueella massan lujuus kärsii. Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan toimia pH-alueella 3-8, edullisesti 4-7, ja samalla ehkäistään massan lujuuden heikkeneminen. Edullisesti hapan pH-alue on paperikoneen ajettavuuden kannalta oleellista. On havaittu, että maa-alkalimetallilisäyksellä voidaan jälkival-

25 kaisu tehdä happamalla pH-alueella ilman massan lujuuden menetystä ja orgaanisen aineksen liukenemista massasta. Aiemmin tunnetuissa menetelmissä paras valkaisu-teho saavutettiin lievästi alkalisisissa olosuhteissa. Koska peretikkahapon stabiilius heikkenee pH:n noustessa, pieniä peretikkahappoannoksia käytettäessä kemikaalin hukkakulutus heikentää vaaleutta. Suurilla peretikkahappoannoksilla kemikaalin

30 hukkakulutuksen vaikutus ei tule esille. Täten keksinnön mukaisella menetelmällä pystytään jälkivalkaisemaan massa huomattavasti aiemmin tunnettuja menetelmiä pienemmillä kemikaaliannoksilla ilman massan lujuuden menetystä.

35

Happamalla pH-alueella suoritettavalla perhappo-, esim. peretikkahappojälkivalkaisulla saadaan etuna myös se, että reaktion aikana vapautuva happo toimii hapotuskemikaalina, jolloin vältetään SO_2 :n tai H_2SO_4 :n käytöltä hapotuskemikaalina. Tällä saadaan kokonaisrikkimäärää alennettua sekä vältetään mahdollisilta SO_2 -hajuhaitoilta.

Menetelmässä käytettävä perhappo on edullisesti peretikkahappo. Muita käyttökel-
 10 poisia perhappoja ovat mm. permuurahaishappo, perpropionihappo tai jokin pitkä-
 ketjuisempi perkarboksyylihappo. Perhappo voi olla ns. tasapainoliuos, eli ko. hap-
 15 poa, perhappoa ja vetyperoksidia sisältävä reaktioseos, tai voidaan käyttää puhdasta
 perhappoliuosta. Perhappoliuoksen valmistusmenetelmä ei rajoita menetelmän
 käyttöä; perhappo voidaan valmistaa esimerkiksi tasapainoliuosta tislamalla tai an-
 hydridistä ja vetyperoksidista. Perhappo voi olla myös monoperikkihappo
 (Caronhappo) tai Caronhapon ja jonkin perkarboksyylihapon, esimerkiksi peretik-
 kahapon, seos. Myös persulfaatteja voidaan käyttää joko sellaisenaan tai seoksena
 jonkin edellä mainitun perhapon kanssa.

Keksinnön mukaisesti jälkivalkaisussa käytettävä maa-alkalimetalli voi olla etenkin
 20 kalsium tai magnesium. Nämä voidaan lisätä valkaisuliuokseen sulfaattina, asetaat-
 tina, karbonaattina, oksidina tai minä muuna tahansa yhdisteenä. Menetelmässä voi-
 daan käyttää joko pelkästään magnesiumia ja kalsiumia tai molempia yhdessä missä
 tahansa suhteessa. Etuna kalsiumilla magnesiumiin nähden on se, että kalsium ei sa-
 osta uute- ja hartsipohjaisia aineita, joita saattaa esiintyä paperikoneen märkápäässä.

Keksinnön mukaista jälkivalkaisua voi edeltää mikä tahansa valkaisu-
 25 sekvensseistä tunnettu valkaisureaktio. Erityisen edullisesti jälkivalkaisu soveltuu käytettäväksi
 klooridioksidi- tai peroksidivalkaisun jälkeen. Mahdollinen valkaisun jälkeen tapah-
 tuva hapotus ei myöskään rajoita menetelmän soveltamista, vaan sitä voidaan käyt-
 30 tää sekä hapottamattomalle että hapotetulle massasulpulle. Edellä mainittu hapotus
 voidaan tehdä esimerkiksi SO_2 :lla, rikkihapolla tai millä tahansa tähän tarkoitukseen
 soveltuvalla hapolla. Keksinnön toimivuuteen ei vaikuta massan mahdollinen pesu
 ennen tai jälkeen jälkivalkaisun tai pesun puuttuminen. Jälkivalkaistavan massan sa-
 keus voi olla 1-30 % ja lämpötila jälkivalkaisussa voi olla 30 ja 100 °C välillä.

Jälkivalkaistu massa voidaan joko viedä suoraan paperikoneelle tai kuivata paali-
 35 massaksi.

Menetelmä soveltuu käytettäväksi sekä havu- että lehtipuusta valmistetuille sulfaatti- ja sulfiittimassoille sekä erilaisille organosolv-massoille.

Mainituille ennestään tunnetuille menetelmille, joissa on käytetty perhappoa ja magnesiumia tai joissa perhappo on ollut mukana valkaisusekvenssin viimeisissä vaiheissa, on ominaista se, että ne suoritetaan normaaliin tapaan sellutehtaan valkaisimossa. Keksinnön mukainen jälkivalkaisu, jossa valkaisureaktio on hyvin nopea alhaisessakin sakeudessa, sitä vastoin ei ole sidottu valkaisuun eikä täten myöskään vaadi laiteinvestointeja valkaisuun. Kuten jo mainittiin, on keksinnössä ensisijaisesti kyse valkaisimon valkaisusekvenssin jälkeisestä, varsinaisen valkaisun ulkopuolella tapahtuvasta jälkivalkaisusta, esim. massaputkessa massan siirron aikana, massan varastoinnissa tai paperikoneella. Valkaisimon asemesta keksinnön mukaisen jälkivalkaisun tapahtumispaikkana on tyypillisesti valkaistun massan varastotorni tai paperitehdas.

Käytettävät maa-alkalimetalliyhdisteet voidaan lisätä valkaisuliuokseen missä tahansa sopivassa prosessivaiheessa. Ne voidaan lisätä kiertovesiin ennen veden joutumista jälkivalkaisuvaiheeseen tai ne voivat tulla esimerkiksi laimennusvesien mukana paperikoneelta, jonne ne voidaan lisätä missä hyvänsä muodossa. Maa-alkalimetallien kanssa samanaikaisesti voidaan käyttää myös kelatointiaineita.

Edellä selostetun jälkivalkaisumenetelmän ohella keksintö käsittää perhappoa ja maa-alkalimetallia sisältävän liuoksen käytön paperitehtaalla tapahtuvaan delignifioidun massan jälkivalkaisuun.

25

Esimerkki 1

Koivusulfaattimassalle, joka oli valkaistu sekvenssillä happivaihe, kelatointi, happi+peroksidivaihe, klooridioksidivaihe, peroksidiuutto, klooridioksidivaihe (-O-Q-Op-D-Ep-D), suoritettiin erikseen jälkivalkaisu 50 °C:ssa 30 min viipymällä 5 % sakeudessa 3 kg/tm peretikkahappoannoksella kahdella eri pH-tasolla (n. 6,5 ja n. 4,5). Käytetty peretikkahappo oli tislattua. Kalsium lisättiin massa-asetaattina ja magnesium sulfaattina. Taulukossa olevat lukemat tarkoittavat ko. kemikaalin annosta massatonnia kohti (kg 100 % kemikaalia/tonni massaa). Koe numero 0 tarkoittaa jälkivalkaisematonta massaa.

35

Koe n:o	Alku- pH	Loppu- pH	CaOAc kg/tm	MgSO ₄ kg/tm	Vaaleus, % ISO	Viskositeetti, dm ³ /kg
0	-	-	-		90,3	930
1	6,5	5,4	-		91,0	766
2	4,5	4,3	-	-	91,5	845
3	6,5	5,3	-	1	92,5	925
4	4,5	4,2	-	1	92,3	911
5	6,5	5,4	1	-	92,8	899
6	4,5	4,3	1	-	92,6	901
7	6,5	5,3	0,5	0,5	92,8	887
8	4,5	4,4	0,5	0,5	92,5	896

- Kuten taulukosta nähdään, saadaan maa-alkalilisäyksellä massan viskositeetti säilymään selvästi korkeampana. Kupari-etyleenidiamiini-menetelmällä määritetty viskositeetti on suoraan verrannollinen massan lujuuteen, varsinkin käsiteltäessä samaa massanäytettä. Voidaan perustellusti olettaa, että mitä korkeampi viskositeetti massalla on, sitä parempi on sen lujuus. Korkeampi viskositeetti tarkoittaa myös sitä, että saanto on parempi ja massasta on liuennut vähemmän orgaanista ainesta.

- 10 ISO-vaaleus parani noin 1 % ISO verran maa-alkalilisäyksen ansiosta.

Esimerkki 2

- 15 Koivusulfaattimassalle, joka oli valkaistu esimerkin 1 mukaisella sekvenssillä -O-Q-Op-D-Ep-D, suoritettiin jälkivalkaaisu 50 °C:ssa 30 min viipymällä 5 % sakeudessa 3 kg/tm peretikkahappoannoksella eri pH-tasoilla. Magnesiumsulfaattilisäys oli 1 kg/tm. Käytetty peretikkahappo oli tislattua. Massan vaaleus ennen jälkivalkaaisua oli 90,3 % ISO ja viskositeetti 930 dm/kg.

Alku-pH	Ei Mg-lisäystä		MgSO ₄	
	Viskositeetti, dm ³ /kg	Vaaleus, % ISO	Viskositeetti, dm ³ /kg	Vaaleus, % ISO
3	890	91,4	913	92,0
3,5	868	91,4	912	92,1
4	850	91,5	907	92,2
4,5	839	91,5	911	92,3
5	799	91,6	912	92,4
5,5	766	91,7	915	92,5
6,5	750	91,8	925	92,5
8	802	91,2	916	91,9

- 5 Taulukosta voidaan havaita, että ilman magnesiumlisäystä massan viskositeetti alenee huomattavasti, alimmillaan viskositeetti on pH-välillä noin 5,5-6. Magnesiumlisäyksen ansiosta viskositeetti pysyy korkeana pH:sta riippumatta. Myös vaaleus on selvästi korkeampi.

Esimerkki 3

- 10 TCF-valkaistua havusulfaattimassaa, joka oli valkaistu hapen, otsonin ja vetyperoksidin avulla, jälkivalkaistiin 70 °C:ssa 240 min viipymällä 10 % sakeudessa kahdella eri peretikkahappoannoksella. Jälkivalkaisun olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 3. Massan vaaleus ennen jälkivalkaisua oli 86,8 % ISO ja viskositeetti 642 dm³/kg ja kappaluku oli 1,7.

Koe n:o	1	2	3	4
PAA, kg/tm	3	1,5	1,5	3
pH-alku	7,2	7,2	7,2	7,2
pH-loppu	6,3	6,6	6,8	5,6
MgSO ₄ , kg/tm	1	1	-	-
Jäännös-PAA, kg/tm	0,7	0,5	0,1	0,1
Kappa	1,6	1,6	1,4	1,3
Viskositeetti, dm ³ /kg	633	625	572	564
Vaaleus, % ISO	89,1	88,9	88,4	88,6

15

Kuten taulukosta nähdään, saavutettiin magnesiumlisäyksen avulla korkeampi vaaleus ja viskositeetti säilyi selvästi parempana. Magnesiumlisäyksellisessä jälkival-

kaisussa ei orgaanista ainesta liuennut, mikä voidaan havaita massan kappaluvusta ja viskositeetista.

Esimerkki 4

5

TCF-valkaistua havusulfaattimassaa, joka oli valkaistu hapen, otsonin ja vetyperoksidin avulla, jälkivalkaistiin 70 °C:ssa 240 min viipymällä 10 % sakeudessa kahdella eri peretikkahappoannoksella. Jälkivalkaisun olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 4. Massan vaaleus ennen jälkivalkaisua oli 87,6 % ISO ja viskositeetti 623 dm³/kg ja kappaluku oli 1,8.

10

Koe n:o	1	2	3	4	5	6
PAA, kg/tm	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH-alku	7,2	5,5	5,5	6,1	6,5	7,2
pH-loppu	6,9	4,9	4,9	5	5,5	6,9
MgSO ₄ , kg/tm	1	1	-	-	-	-
Jäännös-PAA, kg/tm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
Viskositeetti, dm ³ /kg	612	609	574	571	561	579
Vaaleus, % ISO	89,9	89,3	88,6	88,5	88,5	89,0

Kuten taulukosta nähdään, saavutetaan magnesiumlisäyksellä selvästi parempi loppuviskositeetti.

15

Alan ammattimiehelle on selvää, että keksinnön eri sovellutukset eivät rajoitu pelkästään edellä esimerkkeinä esitettyyn vaan voivat vaihdella oheisten patenttivaatimusten puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kemiallisen massan valkaisemiseksi, jossa massaa käsitellään useammassa eri vaiheessa ja jossa ainakin yhdessä vaiheessa käytetään perhappoa sisältävää valkaisuliuosta, **tunnettu** siitä, että perhappoa käytetään valkaisuprosessin viimeisenä vaiheena olevassa jälkivalkaisussa, joka tapahtuu yhden tai useamman maa-alkalimetalliyhdisteen läsnäollessa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan vaaleus ennen perhapolla tapahtuvaa jälkivalkaisua on vähintään 85 % ISO.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan kappaluku ennen perhapolla tapahtuvaa jälkivalkaisua on enintään 4.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuun käytettävän perhapon määrä on 0,1-7 kg/tm, edullisesti 0,5-3 kg/tm.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että perhappo on peretikkahappo.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuliuos sisältää kalsiumyhdistettä, kuten kalsiumasetaattia tai kalsiumkarbonaattia.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuliuos sisältää magnesiumyhdistettä, kuten magnesiumsulfaattia.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisuliuoksen pH on välillä 3-8, edullisesti 4-7.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisu tapahtuu valkaisimovaiheiden jälkeen massaputkessa, varastotornissa ja/tai paperikoneella.
10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että jälkivalkaisu tapahtuu paperikoneella tai muualla paperitehtaan alueella.

11. Perhappoa ja maa-alkalimetallia sisältävän liuoksen käyttö paperitehtaalla tapahtuvaan delignifioidun massan jälkivalkaisuun.

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää kemiallisen massan valkaisemiseksi sekä valkaisuliuoksen käyttöä. Keksinnön mukaan massaa käsitellään useammassa eri vaiheessa käyttäen ainakin yhdessä vaiheessa perhappoa sisältävää valkaisuliuosta, ja keksinnössä on oleellista se, että perhappoa käytetään valkaisuprosessin viimeisenä vaiheena olevassa jälkivalkaisussa, joka tapahtuu yhden tai useamman maa-alkalimetalliyhdisteen läsnäollessa. Perhapolla massa saatetaan lopulliseen vaahteensa, ja lisätyn maa-alkalimetallin tarkoituksena on torjua massan viskositeetin alenemista. Keksinnön mukaan jälkivalkaisu voi tapahtua valkaisimovaiheiden jälkeen massaputkessa, varastotornissa tai paperitehtaassa paperikoneella.